

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 56-136978

(43)Date of publication of application : 26.10.1981

(51)Int.CI. C23F 7/00
B05D 3/10

(21)Application number : 55-037543

(71)Applicant : SHOWA ALUM IND KK

(22)Date of filing : 26.03.1980

(72)Inventor : FUJIMOTO TAKESHI
KIYAMA AKIO

(54) CHEMICALLY TREATING SOLUTION FOR ALUMINUM OR ALUMINUM ALLOY

(57)Abstract:

PURPOSE: To form a corrosion resistant coat on Al or its alloy at a low temp. in a short time by using an aqueous soln. contg. a vanadium compound as a principal component as a chemically treating soln. for Al or its alloy.

CONSTITUTION: This chemically treating soln. for Al or its alloy contains a vanadium compound such as NaVO₃ as an effective component at \geq about 0.005mol/l concn., and it is used at about 3W10pH. By adding titanium salt, zirconium salt, zinc salt or the like to the soln. as a formed coat treating aid, the corrosion resistance of a coat is enhanced. A silicofluoride compound may be added to improve the corrosion resistance, and when it is added in combination with permanganate, the soln. has an elongated life. The toxicity of this soln. is low, and the treatment of waste water is simplified.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭56—136978

⑫ Int. Cl.³
C 23 F 7/00
B 05 D 3/10

識別記号
厅内整理番号
7537—4K
7048—4F

⑬ 公開 昭和56年(1981)10月26日
発明の数 3
審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ アルミニウムまたはアルミニウム合金の化成
処理液

⑮ 特 願 昭55—37543
⑯ 出 願 昭55(1980)3月26日
⑰ 発明者 藤本健

東京都世田谷区玉川4丁目19番

地14号
⑱ 発明者 木山晃男
川崎市高津区北見方604番地
⑲ 出願人 昭和軽金属株式会社
東京都港区芝公園一丁目7番13
号
⑳ 代理人 弁理士 青木朗 外3名

明 説 告

1. 発明の名称

アルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液

2. 特許請求の範囲

1. バナジウム化合物を含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

2. バナジウム化合物と、チタニウム塩、ジルコニウム塩および虫鉛塩の群から選定された少なくとも一種の化合物とを含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

3. バナジウム化合物と、ケイ酸化合物および必塑に心じ過マンガン酸塩とを含む水溶液より成ることを特徴とするアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液。

3. 発明の詳細を説明

本発明はアルミニウムまたはアルミニウム合金の化成処理液に関する。アルミニウムまたはアルミニウム合金の耐食性及び強度下地を目的としてアルミニウムま

たはアルミニウム合金を化成処理することは従来から知られており、例えばクロム酸塩、リン酸クロム酸塩、リン酸虫鉛塩などの無機系化成処理液やアミンなどの有機系化成処理液が使用されている。これらの中で、アミン類の水溶液を処理液とするペーマイト処理法とクロム酸系およびリン酸—クロム酸系水溶液を用いる化成処理法が主として工業的に使用されている。

しかしながら、ペーマイト処理法はアルミニウムまたはその合金を約90℃以上の高温で加熱水又は水蒸気と接触させることによって表面にペーマイト皮膜を生成させる方法であるが、この方法には、約90℃以上という高い処理温度が必要でしかも処理時間が約10分以上と比較的長い上に化成処理液中のケイ酸イオン、硫酸イオン等の存在を極度に忌避するなど液の調成の面が厳しいという欠点があり、更にこのペーマイト処理法による皮膜はその耐食性が必ずしも十分ではないという問題がある。特に高ケイ酸アルミニウム合金の場合、ペーマイト皮膜はほとんど生成せず、耐

食性が非常に悪い。

一方、クロム酸系およびリン酸クロム酸系水溶液による化成皮膜処理法は、クロム酸を主成分とする処理液にアルミニウム又はその合金を投げしでその表面に耐食性の良好な酸化皮膜を生成させる方法であるが、これらの処理液中には有効なクロムイオンもしくはリン酸イオンが含まれ、またとくに促進型クロム酸塩皮膜処理においては促進剤のフェリシアン化物が添加されるため、腐液処理に多大の負担を要することは勿論のこと、更にその使用が実質上難しくなりつつある。

従って、本発明者等はかかる従来のアルミニウム又はその合金の化成皮膜処理方法の問題点を排除し、低毒性で腐液処理を簡素化でき、更に少なくとも従来のクロム酸系およびリン酸クロム酸系水溶液による皮膜の耐食性に匹敵する耐食性をもつ皮膜を与える化成処理液を開発すべく観察研究を進めた結果、バナジウム化合物を主成分として含む水溶液を化成処理液として用いることにより低温かつ短時間で耐食性の良好な皮膜をアルミニ

アルミニウム又はアルミニウム合金の表面がエッティングされて皮膜が生成しないので好ましくない。なお、化成処理液のpHの調整は、リン酸、硫酸、硝酸又は硫酸などの一般的な無機又は有機酸を添加して実施することができる。

上述の如く、本発明者らはバナジウム化合物を有効成分として含む化成処理水溶液を用いることによって低毒性で腐液処理が簡素化され、しかも従来の化成処理皮膜と同様の皮膜をアルミニウム又はその合金の表面に形成せしめ得ることを見出したが、更に好ましくは、この化成処理液中にチタン化物、ジルコニウム塩および亞鉛塩の時から選定された少なくとも一様の化合物を化成皮膜処理助剤として添加することにより、低毒性で腐液処理が簡素化されると同時に得られる皮膜の耐食性が従来の化成処理皮膜に比して著しく改良されることを見出した。

かかる化成処理液中に化成皮膜処理助剤として配合されるチタン化物としては、例えば、硫酸チタン、塩化チタン、氯化チタン、ヨウ化チタン。

クム又はその合金に生成せしめ得ることを見出し本発明をするに至った。

本発明の化成処理液に有効成分として使用されるバナジウム化合物としては、例えば、五酸化バナジウムなどのバナジウム酸化物、バナジン酸アンモニウム、バナジン酸ナトリウムなどのバナジン酸塩、硫酸バナジル、ショウ酸バナジルなどのバナジル塩をあげることができる。これらのバナジウム化合物の中でバナジン酸ナトリウム、バナジン酸アンモニウムなどのバナジン酸塩が特に好ましい。本発明に従った化成処理液中のバナジウム化合物の好ましい濃度は約0.0005モル/L以上、更に好ましくは0.01~0.1モル/Lであり、化成処理液の好ましいpHは約3~10、更に好ましくは4.5~7.5である。化成処理液中のバナジウム化合物の濃度が0.0005モル/L未満では生成する皮膜が薄いため防食性が十分でなく、また0.1モル/Lを超えても防食性の改良効果が飽和してしまうので経済的でない。一方、化成処理液のpHが3未満になつたり、10を超えたりすると、

弗化チタンナトリウム、弗化チタンカリウム、ショウ酸チタンカリウムなどの性質のチタニウム塩を使用することができ、これらの中で硫酸チタン、弗化チタンカリウムおよび弗化チタンナトリウムが被膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい組成において化成処理液中に化成皮膜処理助剤として添加されるジルコニウム塩としては、例えば硫酸ジルコニウム、塩化ジルコニウム、弗化ジルコニウムナトリウム、弗化ジルコニウムカリウムなどの任意のジルコニウム塩を使用することができ、これらの中で弗化ジルコニウムナトリウムおよび弗化ジルコニウムカリウムが被膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい組成において化成処理液中に化成皮膜処理助剤として配合される亞鉛塩としては、例えば、弗化亜鉛、塩化亜鉛、硫酸亜鉛、硝酸亜鉛、リン酸亜鉛などの任意の亜鉛塩を使用することができ、これらの中で弗化亜鉛が皮膜の耐食性の点から特に好ましい。

本発明の好ましい組成においてバナジウム化合

物含有化成処理液中に化成皮膜処理助剤として添加されるチタニウム塩、ジルコニウム塩及び/又は亜鉛塩の濃度は、一般には約0.0005～約0.1 mol/L、好ましくは0.005～0.03 mol/Lとする。化成処理液中のこれらの助剤濃度が0.0005 mol/L未満の場合には助剤の添加効果がほとんど認められず、逆に0.1 mol/Lを超えても助剤の添加による化成処理皮膜の耐食性の改良効果が飽和してしまうので経済的でない。化成処理液の好ましいpHは約3～10、更に好ましくは4.5～6.5である。

更に本発明者等はバナジウム化合物を含む化成処理液中にケイヨウ化化合物を化成皮膜処理助剤として添加することによっても低毒性の化成処理液の使用によって耐食性の改良された皮膜が得られるを見出した。

かかる化成処理液中に配合されるケイヨウ化化合物としては、例えばケイヨウ化ナトリウム、ケイヨウ化カリウム、ケイヨウ化水素酸などの性質のケイヨウ化化合物を使用することができます。特にケイヨウ化ナトリウムが取扱いの点から好ましい。ケイヨウ化

少な過ぎる場合には化成処理液の寿命の延長効果が頗者でなく、反対に多過ぎてもそれ以上の効果はなく経済的でない。

本発明に従った化成処理液を用いて化成処理することができるアルミニウム又はアルミニウム合金としては、例えば純アルミニウム(JISA1100相当)又はアルミニウム-銅系合金、アルミニウム-マンガン系合金、アルミニウム-ケイ素系合金、アルミニウム-マグネシウム-ケイ素系合金、アルミニウム-亜鉛系合金、アルミニウム-亜鉛-マグネシウム系合金などの様々なアルミニウム合金をあげることができ。これらは板材、棒、線、管、型材などの延伸材や鍛造材または製作物品などの任意の形で処理することができる。

本発明の化成処理液を用いる化成処理方法について簡単に説明すれば、処理条件は処理液により若干異なるが、アルミニウム又はアルミニウム合金を、本発明の化成処理液中に、25℃～100℃、好ましくは50℃～80℃の温度で1～20分間、

合物の添加量は化成処理液1L当たり約0.001～約0.1 mol、好ましくは0.005～0.03 molである。ケイヨウ化化合物の添加量が0.001 mol/L未満では膜の耐食性の改良効果が頗者ではなく、逆に0.1 mol/Lを超えても膜の耐食性改良効果が飽和するので経済的でない。化成処理液のpHは好ましくは約3～10、更に好ましくは3～6である。

このバナジウム化合物およびケイヨウ化化合物を含む化成処理液には必要に応じて更に過マンガン酸塩を添加することができ、過マンガニ酸塩の添加により化成処理液の有効寿命、即ち例えばアルミニウム又はアルミニウム合金を浸漬する処理浴の交換又は更新時間を著しく延長することができる。化成処理液中に添加される過マンガニ酸塩としては、例えば、過マンガニ酸カリウム、過マンガニ酸ナトリウム、過マンガニ酸カルシウムなどの任意の過マンガニ酸塩を使用することができる。過マンガニ酸塩の液中濃度としては約0.001～約0.1 mol/Lが好ましく、更に好ましくは0.005～0.05 mol/Lである。過マンガニ酸塩の濃度が

好ましくは3～5分間投漬して処理を行う。処理温度が低い場合は、処理時間を長く、処理温度が高い場合は、処理時間を短くする。

本発明の化成処理液を用いる化成処理を施す事によって得られる皮膜の耐食性は極めて優れており、従来のクロム酸系又はリン酸-クロム酸系皮膜と同等もしくはそれを優ぐものである。

皮膜の膜厚は添加する助剤により異なるが、約0.1～10 μm程度である。本皮膜を塗装などの下地処理として使うときは、膜厚を薄くし、防食皮膜として使うときは、膜厚を厚くする。

また、前述の如く、本発明の化成処理液は防腐剤として毒性の強いクロム系化合物に代えてバナジウム化合物を用いているため化成処理液の後処理が極めて簡素化されるという特長をもつ。本発明の化成処理液の廃液は、公知のイオン交換法などにより簡易に処理することができる。

以上の通り、バナジウム化合物を含む本発明の化成処理液は廃液処理を簡素化することができ、しかもこの化成処理液を用いてアルミニウム又は

第 1 種

アルミニウム合金を化成処理することによって得られる皮膜の耐食性は従来のクロム酸系およびシリカクロム酸系化成処理皮膜と同程度もしくはそれ以上であり、特にバナジウム化合物と共にチタニウム塩、ジルコニア塩及び／又は重鉛塩を使用した場合には従来公知の化成処理皮膜に比しその耐食性が著しく改良され、またバナジウム化合物と共にケイ沸化化合物を用いた場合には生成化成皮膜の耐食性が従来公知のものに比して改良されると共にこれに更に過マンガン酸塩を併用することによって化成処理液の寿命を延長することができるという効果が達せられる。

以下、本発明の実施例及び比較例に従って更に具体的に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。なお例中「等」は特にことわらない限り「重量%」を示す。

実施例 1 および比較例 1

JIS A 1100 の組成を有するアルミニウム板
(寸法: 50 mm × 100 mm × 1 mm) を 5% NaOH

番号	化成処理液組成 (mol/L)	pH	処理温度	処理時間
1	NaVO ₃ (0.0001)	7.0	80°C	5分
2	NaVO ₃ (0.02)	7.1	-	-
3	NaVO ₃ (0.1)	7.2	-	-
4	NaVO ₃ (0.02) + H ₃ PO ₄	2.0	-	-
5	NaVO ₃ + H ₃ PO ₄	4.0	-	-
6	NaVO ₃ + NaOH	11.0	-	-
7	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.001)	7.0	-	-
8	NaVO ₃ + Na ₂ SiF ₆ (0.01)	5.0	-	-
9	NaVO ₃ + Na ₂ SiF ₆ (0.1)	4.5	-	-
10*	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ SiF ₆ (0.001) + KMnO ₄ (0.001)	5.0	-	-
11*	NaVO ₃ + KMnO ₄ (0.02)	5.0	-	-
12*	NaVO ₃ + KMnO ₄ (0.1)	5.0	-	-
13	NaVO ₃ (0.02) + K ₂ TiF ₆ (0.0001)	7.0	-	-
14	NaVO ₃ + K ₂ TiF ₆ (0.02)	5.2	-	-
15	NaVO ₃ + K ₂ TiF ₆ (0.1)	5.0	-	-
16	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.0001)	7.0	-	-
17	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.02)	6.0	-	-
18	NaVO ₃ (0.02) + ZnF ₂ (0.1)	5.5	-	-
19	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.0001)	7.0	-	-
20	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.02)	5.5	-	-
21	NaVO ₃ (0.02) + Na ₂ ZrF ₆ (0.1)	5.0	-	-
22*	トリエヌールミン ^{**} (3g/L)	10.3	100°C	20分
23*	ボンテライト 723 ^{**}	2.0	40°C	5分
24*	無処理	-	-	-

- *1 密法ペーマイト処理
- *2 クロメート処理(ボンテライト 723 は日本ベーカー・ルーツ社製処理液の簡略名)
- *3 比較例
- *4 NaVO₃ 及び Na₂SiF₆ 水溶液を老化させた後 KMnO₄ を添加して調製。

特開昭56-136978(4)

水溶液中において 45°C で 3 分間煮沸し、水溶液 1.0% HNO₃ 水溶液中において室温で 3 分間 デスマットし更に水洗乾燥して化成処理用試験片とした。

このようにして即処理したアルミニウム試験片を用いて第 1 表に示した化成処理液および処理条件で化成処理試験を行なった。

得られた化成処理皮膜の耐食性を JIS H 86601 に準拠した塩水噴霧試験および JIS H-8681 IC 準拠したキャス耐食性試験により評価した。結果は第 2 表に示す。なお、塩水噴霧試験およびキャス耐食性試験条件は次の通りである。

(1) 塩水噴霧試験条件

噴霧液: 5.0% NaCl 水溶液 (pH = 7.0)

噴霧室温度: 35 ± 2°C

噴霧時間: 500 時間

(2) キャス試験条件

噴霧液: 5.0% NaCl + 0.025% CuCl₂ · 2H₂O + CH₃COOH
(水溶液 pH を 3.0 にする量)

噴霧室温度: 50 ± 1°C

試験時間: 8 時間

第2表

番	塩水噴霧試験結果 ^{*1}	サスペンション結果 ^{*2}	5	
			7	7
1	1			
2	3			
3	3			
4	2			
5	4			
6	2			
7	3			
8	5			
9	5			
10	3			
11	5			
12	5			
13	3			
14	5			
15	5			
16	3			
17	5			
18	5			
19	3			
20	5			
21	5			
22 ^{*3}	2			
23 ^{*3}	4			
24 ^{*3}	1			

*1 1 耐食 (既生成物が全面に多量付着)

2 1 - 3 の中間

3 中程度耐食 (既生成物が少量付着)

4 3 - 5 の中間

5 耐食くなし (表面変化なし)

レーティングナンバー

比較例

実施例2

JIS A 3003 (Al-Mn系), JIS A 4032

(Al-Si-Cu-Mg系), JIS A 5052 (Al-Mg-Cr系) 及び JIS A 6063 (Al-Si-Mg系) の組成を有するアルミニウム合金板 (寸法: 幅 50 mm × 長さ 100 mm × 厚さ 1 mm) を実施例1と同様の方法で前処理を行った。

この様にして前処理したアルミニウム試験片を用いて、化成処理をし、皮膜の耐食性を JISH8601 IC準拠した塩水噴霧試験により評価した。結果を化成処理条件とともに第3表に示す。なお、塩水噴霧試験の条件は実施例1と同様とした。

以下余白

第3表

K	合金の名称	化成処理液組成	処理温度 ・時間	塗水吸着 試験結果
本 発 明 例	1 A3003	NH ₄ VO ₃ (0.05mol/L)+TlSO ₄ (0.05mol/L)	60°C×10分	5
	2 A4032	"	"	5
	3 A5052	"	"	5
	4 A6063	"	"	5
	5 A3003	+ZnCl ₄ (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	6 A4032	"	"	4
	7 A5052	"	"	5
	8 A6063	"	"	5
	9 A3003	VOSO ₄ (0.05mol/L)+Zr(NO ₃) ₄ (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	10 A4032	"	"	4
比 較	11 A5052	"	"	5
	12 A6063	"	"	5
	13 A3003	+K ₂ SiF ₆ (0.05mol/L)	60°C×10分	4
	14 A4032	"	"	4
	15 A5052	"	"	4
	16 A6063	"	"	4
	17 A3003	トリエチノール・アミン-N ₂ (3g/L)	100°C×20分	2
	18 A4032	"	"	1
例	19 A5052	"	"	2
	20 A6063	"	"	2
	21 A3003	ボンデライト 723 *	40°C×5分	4
	22 A4032	"	"	4
	23 A5052	"	"	4
	24 A6063	"	"	4
	25 A3003	無処理	"	1
	26 A4032	"	"	1
比較	27 A5052	"	"	1
	28 A6063	"	"	1

*1: 冷却ベーマイト処理 *2: クロメート処理 *3: 防錆剤添加